

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-168477

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-363894

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 29.11.2001

(72)Inventor : INAMASU TOKUO
NAKAGAWA HIROE
YOSHIDA HIROYUKI
KOZONO TAKU
ONDA TOSHIYUKI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte battery, which combines a good low-temperature performance, high energy density, and the outstanding high-temperature preservation ability.

SOLUTION: In the non-aqueous electrolyte battery constituted by at least, a positive electrode, which uses a positive-electrode active material as a main composition component, a negative electrode, which uses a negative-electrode carbonaceous material as the main composition component, and a non-aqueous electrolyte, the above negative-electrode carbonaceous material contains 5% or more of a rhombohedral system structure, and the above non-aqueous electrolyte contains at least carbonate, in which has double bonds of carbon and carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-168477

(P2003-168477A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-363894(P2001-363894)

(22) 出願日 平成13年11月29日 (2001. 11. 29)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 中川 裕江

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 吉田 寛之

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 良好な低温性能と高いエネルギー密度と優れた高温保存性を兼ね備える非水電解質電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極活物質を主要構成成分とする正極と、負極炭素質材料を主要構成成分とする負極と、非水電解質とから、少なくとも構成される非水電解質電池において、前記負極炭素質材料は菱面体晶系構造物を5%以上含み、且つ、前記非水電解質は炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを少なくとも含有することで、上記課題を解決できる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を主要構成成分とする正極と、負極炭素質材料を主要構成成分とする負極と、非水電解質と、から少なくとも構成される非水電解質電池において、

前記負極炭素質材料は菱面体晶系構造物を5%以上含み、且つ、前記非水電解質は炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを少なくとも含有することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 前記非水電解質は、プロピレンカーボネートを含有している請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記炭素-炭素二重結合を有するカーボネートは、ビニレンカーボネートである請求項1又は2記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解質電池に関し、特に、非水電解質電池に用いる負極炭素質材料及び非水電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、非水電解質電池、特にリチウム二次電池は、携帯電話、PHS（簡易携帯電話）、小型コンピュータ等の携帯機器類用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源として注目されている。リチウム二次電池においては、低い温度での放電性能が充分でないという問題があり、良好な低温性能を発揮するリチウム二次電池が強く求められていた。また、小型・軽量でエネルギー密度の高い電池が求められていた。

【0003】 リチウム二次電池は、一般に、正極活物質を主要構成成分とする正極と、負極と、非水電解質とから構成される。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物等が、負極材料としては、六方晶系構造のグラファイトに代表される炭素質材料等が、非水電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）等の電解質塩がエチレンカーボネート等の非水溶媒に溶解されたもの等が広く用いられている。

【0004】 しかしながら、前記非水溶媒に用いられるエチレンカーボネートは融点が低く、低温で非水電解質が凝固し易いため、リチウム二次電池の低温性能が優れない原因となっていた。そこで、エチレンカーボネートに代えて、より融点の低いプロピレンカーボネートを非水溶媒として使用する方法が知られているが、特に負極炭素質材料に黒鉛化率の高いグラファイトを用いた場合、充電時にプロピレンカーボネートがグラファイト負極上で分解するといった副反応が激しいため、充電が十分に行えず、電池性能を大きく低下させる原因となっていた。

【0005】 この問題を解決する手段として、特開平10-97870号公報には、菱面体晶系構造を有する黒鉛を用いることで黒鉛の層面剥離を抑制し、プロピレン

2

カーボネートを含有する非水電解質を用いた電池において不可逆容量を低減する試みが報告されている。また、Simon, B.; Flandrois, S.; Fevrier-Bouvier, A.; Biensan, P. Hexagonal vs Rhombohedral Graphite : The Effect of Crystal Structure on the Electrochemical Intercalation on Lithium Ion. Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol. 310, 1998, p. 333-340. には、上記と同様の効果についての記載に加え、黒鉛中に菱面体晶系構造を数%~数十%の任意の比率で含んだ炭素質材料を合成する方法が記載されている。

【0006】 しかしながら、これらの技術は、前記不可逆容量を低減させる効果はあるが、十分に満足が得られる改善ではなかった。

【0007】 一方、特開平11-111297号公報には、電解液の分解を起こさないためには、黒鉛化物の結晶構造中に菱面体晶系構造を有する結晶が占める割合が30%以上にならないようにする必要があることが記載されている。また、電解液に用いる溶媒としては、第1溶媒としてエチレンカーボネートと、第2溶媒として一般的に知られている溶媒、例えばエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）等の炭素-炭素二重結合を持たないカーボネートが挙げられている。

【0008】 また、特開平11-283667号公報には、黒鉛系炭素質材料を用いた場合にプロピレンカーボネートの分解を起こさないために、ビニレンカーボネートを併用することが記載されている。また、ビニレンカーボネートの添加量としては、5%以上を必要とすることが記載されている。これは、添加量が5%未満であると電池容量の低下を招くという理由によるものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた低温性能と高いエネルギー密度とを兼ね備えた非水電解質電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 前述した目的を達成するために、本発明者らは、鋭意検討の結果、菱面体晶系構造を有する黒鉛を用い、さらに非水電解質を構成する非水溶媒を特定のものとすることにより、驚くべきことに、良好な低温性能と高いエネルギー密度との両方を兼ね備える非水電解質電池が得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の技術的構成及びその作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。

【0011】 すなわち、請求項1に係る非水電解質電池は、正極活物質を主要構成成分とする正極と、負極炭素質材料を主要構成成分とする負極と、非水電解質と、か

(3)

3

ら少なくとも構成される非水電解質電池において、前記負極炭素質材料は菱面体晶系構造物を5%以上含み、且つ、前記非水電解質は炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを少なくとも含有することを特徴としている。

【0012】請求項2に係る非水電解質電池は、前記非水電解質がプロピレンカーボネートを含有していることを特徴としている。

【0013】すなわち、黒鉛の最も一般的な構造は六方晶系構造であり、炭素網面はA層に対して近接するB層がずれたABAB型積層構造をとっている。一方、熱力学的に準安定なもう一つの状態として菱面体晶系構造があり、ABCAABC型積層構造をとっている。

【0014】六方晶系構造の黒鉛を負極に用い、電解質の溶媒にプロピレンカーボネートを用いた場合には、リチウムイオンが電気化学的にインターカレーションする際に形成される保護被膜(SEI; Solid Electrolyte Interface)層が十分に形成されず、不可逆容量が大きく、電池性能が良好ではなかった。一方、菱面体晶系構造を含む黒鉛を負極に用い、これに非水電解質の溶媒として炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを組み合わせたと、実に驚くべきことに、前記不可逆容量を大きく低減させる効果があることを見いだした。この効果は、炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを用いた場合に特異的な現象であると認識された。炭素-炭素二重結合を有するカーボネートは還元を受けやすく、特に活性な菱面体晶系構造の炭素質材料表面にSEI層が形成されるので、その他の非水溶媒の還元分解を防ぎ、不可逆容量を大きく低減させる効果があると考えられる。

【0015】上記のような効果は、特にプロピレンカーボネートと組み合わせた場合に顕著に現れる。プロピレンカーボネートは粘度が低く、かつ優れた誘電率を有するので、低温においても、非水電解質の粘度上昇が起こることなく充分なイオン伝導度を確保することができる。また、菱面体晶系構造の黒鉛と炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを含有していることにより、充電時における負極上でのプロピレンカーボネートの分解を確実に抑制できるので、充電を十分に行うことができる。よって、良好な低温性能と高いエネルギー密度とを兼ね備える非水電解質電池とすることができる。

【0016】さらに驚くべきことには、炭素-炭素二重結合を有するカーボネートとプロピレンカーボネートを組み合わせると、非水溶媒中にプロピレンカーボネートが80体積%程度含まれていても、極端な非水電解質の分解を起こすことがなく、顕著な効果が発揮されることがわかった。

【0017】請求項3に係る非水電解質電池は、前記炭素-炭素二重結合を有するカーボネートが、ビニレンカーボネートであることを特徴としている。

【0018】二重結合を有するカーボネートの中で、ビ

4

ニレンカーボネートは最も還元を受けやすく、さらに酸化分解を受けにくいカーボネートの一つであることから望ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を例示するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0020】本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を主要構成成分とする正極と、炭素質材料を主要構成成分とする負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水電解質とから構成され、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

【0021】非水電解質の非水溶媒に含まれる炭素-炭素二重結合を有するカーボネートとしては、ビニレンカーボネート(VC)、スチレンカーボネート(SC)、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1,2-ジフェニルビニレンカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、炭素-炭素二重結合を有するカーボネートは、炭素-炭素二重結合を持たないカーボネートに比べて、耐酸化性に優れないので、添加量としては、非水溶媒の5体積%未満が望ましい。また、表面に十分なSEI層を形成させるためには非水溶媒の0.5体積%以上が望ましい。

【0022】その他の非水溶媒は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。特にプロピレンカーボネート(PC)は、第3石油類に属し、高沸点で引火点も高く安全性を向上することが可能であり、且つ融点が低いため、低温特性も改善することが可能であり望ましい。本発明の構成によれば、プロピレンカーボネートが含まれていても、不可逆容量が大きく増加することがない。また、プロピレンカーボネートが非水電解質の非水溶媒中に40体積%以上含まれていても、不可逆容量の増加が見られないので、低温においても、非水電解質の凝固が起こることなくイオン伝導を確実にすることができる。よって、高い低温特性と高いエネルギー密度とを兼ね備えた非水電解質電池とすることができる。さらに、プロピレンカーボネートが非水電解質の非水溶媒中に60体積%以上含まれていても充放電が可能であるが、不可逆容量がやや増加する傾向が見られたので、プロピレンカーボネートの割合は、60%未満であることが望ましい。

【0023】その他の非水溶媒のうち、プロピレンカーボネート以外ものとしては、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒ

5

ドロフラン又はその誘導体；1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、1，2-ジメトキシエタン、1，4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソラン又はその誘導体；スルホラン、スルトン又はその誘導体等を1種以上混合物することができるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、蒸気圧が1000Pa以下、さらに好ましくは500Pa以下である非水溶媒、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等は高温保存時の膨れが小さいことから望ましい。

【0024】電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)又はカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 等の四級アンモニウム塩、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0025】これらの塩の中で、 LiPF_6 は解離性に優れ、優れた伝導度が得られる点で好ましい。

【0026】また、 LiBF_4 は、 LiPF_6 と比較して解離度や伝導度は低いものの、電解液中に存在する水分との反応性が低いので、電解液の水分管理を簡素化することが可能であり製造コストを低減することが可能である点で好ましい。さらに、電極や外装材の腐食を引き起こすフッ酸発生が少なく、外装材として金属樹脂複合フィルム等の200 μm 以下の薄い材料を採用した場合であっても、高い耐久性を有する非水電解質電池が得られる点で好ましい。

【0027】あるいは、 LiPF_6 や LiBF_4 と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いると、電解液の粘度をさらに下げることができる点、保存性を向上させる効果がある点で好ましい。

【0028】非水電解質中の電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、0.1mol/l～5mol/lが好ましく、さらに好ましくは、1mol/l～2.5mol/lである。

【0029】正極の主要構成成分である正極活物質とし

(4)

6

ては、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有リン酸塩、リチウム含有硫酸塩等を単独あるいは混合して用いることが望ましい。リチウム含有遷移金属酸化物としては、一般式 $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Mは、IからVIII族の金属(例えば、Li、Ca、Cr、Ni、Fe、Coの1種類以上の元素)であり、異種元素置換量を示すx値については置換できる最大量まで有効であるが、好ましくは放電容量の点から $0 \leq x \leq 1$ である。また、リチウム量を示すy値についてはリチウムを可逆的に利用する最大量が有効であり、好ましくは放電容量の点から $0 \leq y \leq 2$ である。)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】また、前記リチウム含有化合物に他の正極活物質を混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 等のI族金属化合物、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等のVIII族金属化合物、又は、一般式 Li_xMX_2 、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{X}_2$ (M、NはIからVII族の金属、Xは酸素、硫黄等のカルコゲン化合物を示す。)等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】負極の主要構成成分である負極炭素質材料の中でも、黒鉛は、金属リチウムに極めて近い作動電位を有するので電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極炭素質材料として好ましい。黒鉛結晶には良く知られている六方晶系とその他に菱面体晶系に属するものがある。特に、菱面体晶系の黒鉛は、非水電解質中の溶媒の選択性が広く、例えばプロピレンカーボネートのような非水溶媒を用いても、層剥離が抑制され優れた充放電効率を示すことから望ましい。

【0032】以下に、好適に用いることのできる菱面体晶系の黒鉛のエクス線回折等による分析結果を示す；格子定数 $a_0 = 0.3635\text{nm}$ 、 $\alpha = 39.49^\circ$

【0033】大部分の天然黒鉛及び人造黒鉛は六方晶系であるが、一部の天然黒鉛及び非常に高温で加熱処理された人造黒鉛中に菱面体晶系構造が数%存在している。

7

また、粉碎や摩砕することにより六方晶系から菱面体晶系への増加がある。特に、黒鉛粒子表面に菱面体晶系が多く含まれ、粒子内部は六方晶系が多く含まれるような黒鉛は高容量、耐溶剤性、製造工程等の優位性から最も望ましい。

【0034】ここで、特開2000-348727号公報に記載された、黒鉛の結晶全体に含まれる菱面体晶系の算出方法を示す。エックス線広角回折法によって測定された菱面体晶に帰属される(101)回折線のピーク面積を $r(101)$ 、同様に測定された六方晶に帰属される(101)回折線のピーク面積を $h(101)$ とし、(式1)によって黒鉛結晶全体に占める菱面体晶の存在割合 $R\%$ を算出するものである。

【0035】

【式1】

$$R = \frac{r(101) \cdot \frac{1.2}{1.5}}{r(101) \cdot \frac{1.5}{1.2} + h(101)} \times 100$$

【0036】菱面体晶系の黒鉛は、負極炭素質材料の5%以上含まれていると、初期充放電における不可逆容量を大きく低減させる効果があることから好ましく、さらに顕著な効果を得るためには15%以上含まれていることが望ましい。

【0037】また、負極材料には菱面体晶系の黒鉛以外に、六方晶系黒鉛はもとより、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行ってもよい。特に、負極材料の表面を上記の方法によって改質することで、非水電解質の分解をさらに抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極材料として使用可能である。

【0038】また、正極活物質の粉体及び負極材料の粉体の少なくとも表面層部分を電子伝導性やイオン伝導性の良いもの、あるいは疎水基を有する化合物で修飾することも可能である。例えば、金、銀、カーボン、ニッケル、銅等の電子伝導性のよい物質や、炭酸リチウム、ホウ素ガラス、固体電解質等のイオン伝導性のよい物質、あるいはシリコンオイル等の疎水基を有する物質をメッキ、焼結、メカノフュージョン、蒸着、焼き付け等の技術を応用して被覆することが挙げられる。

【0039】正極活物質の粉体及び負極炭素質材料の粉体は、平均粒子サイズ100 μm 以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で10 μm 以下であることが望

(5)

8

ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎机や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウナージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機等が、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0040】前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤及びフィラーが、他の構成成分として含有されてもよい。

【0041】導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

【0042】これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1重量%~50重量%が好ましく、特に2重量%~30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0043】結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種又は2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤は、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

【0044】フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、アエロジル、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0045】正極及び負極は、前記活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製さ

9

れる。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションローラー等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚み及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0046】集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0047】集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1～500 μ mのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、還元場において安定であり、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μ m Ra以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質又は負極炭素質材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。また、集電体の両面を使用する場合、その表面粗さは等しいか、ほぼ同等であることが望ましい。

【0048】非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニ

(6)

10

リデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0049】非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0050】また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解液とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0051】さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解液の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μ m以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解液を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0052】前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。架橋にあたっては、紫外線(UV)や電子線(EB)等の活性光線等を用いることができる。

【0053】前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類〔酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩〕、ポリマー類〔ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等〕等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0054】前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能(メタ)アクリレート〔エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン共重合体のジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレング

(7)

11

リコールジ（メタ）アクリレート等}、3官能（メタ）アクリレート〔トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等}、4官能以上の多官能（メタ）アクリレート〔ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンヘキサ（メタ）アクリレート等}が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0055】前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸〔アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等}、不飽和スルホン酸〔スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等}又はそれらの塩（Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等）、またこれらの不飽和カルボン酸をC1~C18の脂肪族又は脂環式アルコール、アルキレン（C2~C4）グリコール、ポリアルキレン（C2~C4）グリコール等で部分的にエステル化したもの（メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート等）、及びアンモニア、1級又は2級アミンで部分的にアミド化したもの（マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N、N-ジエチルマレイン酸モノアミド等）、（メタ）アクリル酸エステル〔C1~C18の脂肪族（メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等）アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル、又はアルキレン（C2~C4）グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等）及びポリアルキレン（C2~C4）グリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール）と（メタ）アクリル酸とのエステル〕；（メタ）アクリルアミド又はN-置換（メタ）アクリルアミド〔（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等〕；ビニルエステル又はアリルエステル〔酢酸ビニル、酢酸アリル等〕；ビニルエーテル又はアリルエーテル〔ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等〕；不飽和二トリル化合物〔（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル等〕；不飽和アルコール〔（メタ）アリルアルコール等〕；不飽和アミン〔（メタ）アリルアミン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等〕；複素環含有モノマー〔N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等〕；オレフィン系

12

脂肪族炭化水素〔エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、（C6~C50） α -オレフィン等〕；オレフィン系脂環式炭化水素〔シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等〕；オレフィン系芳香族炭化水素〔スチレン、 α -メチルスチレン、スチルベン等〕；不飽和イミド〔マレイミド等〕；ハロゲン含有モノマー〔塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等〕等が挙げられる。

【0056】前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類〔ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等〕、グリシジルエステル類〔ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等〕、グリシジルアミン類〔トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等〕、線状脂肪族エポキシサイド類〔エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等〕、脂環族エポキシサイド類〔3,4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等〕等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0057】前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類〔ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3,9-(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトロオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン等〕、芳香族ポリアミン類〔メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等〕、ポリアミド類〔ダイマー酸ポリアミド等〕、酸無水物類〔無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸〕、フェノール類〔フェノールノボラック等〕、ポリメルカプタン〔ポリサルファイド等〕、第三アミン類〔トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等〕、ルイス酸錯体〔三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等〕等が挙げられる。

【0058】前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4（2,2,4）-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェレンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニル4,4'-ジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、trans

(8)

13

ー1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

【0059】前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類及びポリアミン類

【2官能化合物 {水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等}、3官能化合物 {グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等}、4官能化合物 {ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等}、5官能化合物 {2, 2, 6, 6-テトラキス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサノール、ジエチレントリアミン等}、6官能化合物 {ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等}、8官能化合物 {スクロース等}】、及びポリエーテルポリオール類 {前記ポリオール又はポリアミンのプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイド付加物}、ポリエステルポリオール [前記ポリオールと多塩基酸 {アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸} との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール {ポリε-カプロラクトン等}、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等] 等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0060】前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類 [モノアミン類 {N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等}、環状モノアミン類 {ピリジン、N-メチルモルホリン等}、ジアミン類 {N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等}、トリアミン類 {N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等}、ヘキサミン類 {N, N, N', N'-テトラ (3-ジメチルアミノプロピル) -メタンジアミン等}、環状ポリアミン類 {ジアザビシクロオクタン (DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU) 等} 等、及びそれらの塩類等が挙げられる。

【0061】本発明に係る非水電解質電池は、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前又は積層した後に電解液を注液し、最終的に、外装体で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解液は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

14

【0062】外装体としては、非水電解質電池の軽量化の観点から、薄い材料が好ましく、例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【0063】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

【実施例】(実施例1) 正極は以下のように作製した。正極活物質としての LiCoO_2 、導電剤としてのアセチレンブラック及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを、90:5:5の重量比率で混合後、溶剤としてN-メチルピロリドンを用いて上記材料の正極スラリーを作製した。前記正極スラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔 (厚さ20 μm) の両面に塗布し、乾燥することによってN-メチルピロリドンを除去した。この正極板をロールプレスによりプレスし、正極を得た。

【0065】負極は以下のように作製した。天然黒鉛をジェットミルにより摩砕し、負極炭素質材料とした。該負極炭素質材料のエックス線回折測定を行ったところ、エックス線回折図の面積を元に (式1) の算出式を用いて計算したところ、15%の菱面体晶系を含む黒鉛であることがわかった。該負極炭素質材料、バインダーとしてのスチレン・ブタジエンゴムと及び同じくバインダーとしてのカルボキシメチルセルロースを、98:1:1の重量比率で混合し、蒸留水を用いて上記材料の負極スラリーを作製した。負極集電体として表面粗さが0.3 μmRa である電解銅箔の両面に前記スラリーを塗布し、乾燥し、負極板とした。該負極板をロールプレスによりプレスし、負極を得た。

【0066】セパレータは以下のようにして作製した。まず、(化1) で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを3重量パーセント溶解するエタノール溶液を作製し、多孔性基材であるポリエチレン微孔膜 (平均孔径0.1 μm 、開孔率50%、厚さ23 μm 、重量12.52 g/m^2 、透気度89秒/100 ml) に塗布した後、電子線照射によりモノマーを架橋させて有機ポリマー層を形成し、温度60℃で5分間乾燥させた。以上の工程により、セパレータを得た。なお、得られたセパレータは、厚さ24 μm 、重量13.04 g/m^2 、

50

(9)

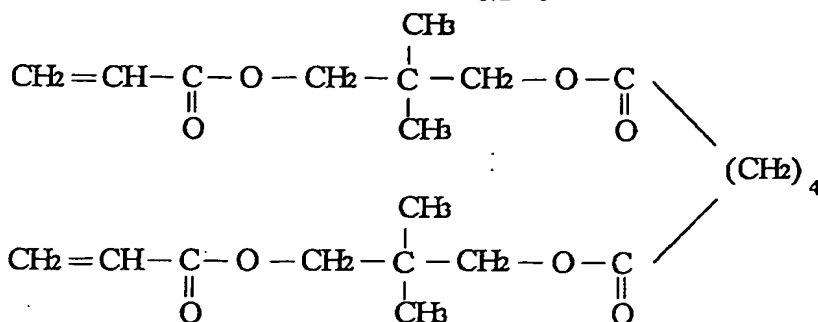
15

透気度103秒/100mlであり、有機ポリマー層の重量は、多孔性材料の重量に対して約4重量%、架橋体層の厚さは約1μmで、多孔性基材の孔がほぼそのまま*

* 維持されているものであった。

[0 0 6 7]

【化 1】



【0068】前記正極の正極集電体及び前記負極の負極集電体に、正極端子としてのアルミニウム板（幅5mm、厚さ100 μ m）及び負極端子としてのニッケル板（幅5mm、厚さ100 μ m）をそれぞれ電気抵抗溶接により接続し、前記正極及び前記負極を、セパレータを介して巻回させ、発電要素を得た。該発電要素を、筒状の金属樹脂複合フィルム（電池外部側樹脂、金属箔、電池内部側樹脂がそれぞれポリエチレンテレフタレート、アルミニウム箔、変性ポリプロピレンとなっている）からなる外装体の中に配置した。非水電解質は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートを体積比50：48：2の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させることにより得た。得られた非水電解質を、外装体の中に1333Paの減圧下で真空注液し、さらに、1333Paの減圧下で真空封口することによって、本発明の非水電解質電池を作製した。これを本発明電池1とする。この非水電解質電池の設計容量は500mAhである。

【0069】（実施例2）天然黒鉛をジェットミルにより摩砕する際の時間等の条件を調整することによって、エックス線回折図の面積より（式1）を用いて算出した結果から20%の菱面体晶系を含むように調整した黒鉛を負極炭素質材料として用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池2とする。

【0070】（実施例3）人造黒鉛をジェットミルにより摩砕する際の時間等の条件を調整することによって、エックス線回折図の面積より（式1）を用いて算出した結果から5%の菱面体晶系を含むように調整した黒鉛を負極炭素質材料として用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池3とする。

【0071】（比較例1）負極炭素質材料に菱面体晶系を含まない人造黒鉛を使用したことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを比較電池1とする。

【0072】（比較例2）プロピレンカーボネート及び 50

エチレンカーボネートを体積比 50 : 50 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiPF₆ を溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを比較電池 2 とする。

【0073】（実施例4）プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートを体積比50：45：5の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池4とする。

【0074】（実施例5）プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートを体積比50：49：1の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池5とする。

【0075】（実施例6）プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びスチレンカーボネートを体積比50：49.5：0.5の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池6とする。

【0076】（実施例7）プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネートを体積比60：38：2の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池7とする。

【0077】（実施例8）プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びビニレンカーボネートを体積比40：48：10：2の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を

(10)

17

溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池8とする。

【0078】（実施例9）エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、及びビニレンカーボネートを体積比48:50:2の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを本発明電池9とする。

【0079】（比較例3）エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比50:50の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させることにより得た非水電解質を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で、非水電解質電池を作製した。これを比較電池3とする。

【0080】（電池性能試験）以上の本発明電池1~9及び比較電池1~3を使用して、20℃において、初期効率を評価した。初期充電はいずれも20℃において4.2V、0.1It（10時間率）、20時間の定電流定電圧充電とし、初期放電は20℃において終止電圧2.7V、0.2It（5時間率）の定電流放電とした。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

18

電池の種類	黒鉛中の微面体 晶系の分率(%)	電解液	初期充電容量 mAh	初期放電容量 mAh	初期効率 %	低温性能値 %	高温保存性能 mm
本発明電池1	15	1M LiPF ₆ PC:EC:VC(50:48:2)	609	512	84	60	0.1 \geq
本発明電池2	20	1M LiPF ₆ PC:EC:VC(50:48:2)	601	528	88	60	0.1 \geq
本発明電池3	5	1M LiPF ₆ PC:EC:VC(50:48:2)	610	501	82	61	0.1 \geq
本発明電池4	15	1M LiPF ₆ PC:EC:VC(50:45:5)	603	527	87	60	0.5
本発明電池5	15	1M LiPF ₆ PC:EC:VC(50:49:1)	610	509	83	61	0.1 \geq
本発明電池6	15	1M LiPF ₆ PC:EC:SC(50:49:5:0.5)	608	541	89	60	0.1 \geq
本発明電池7	15	1M LiPF ₆ PC:EC:VC(60:38:2)	610	505	83	61	0.1 \geq
本発明電池8	15	1M LiPF ₆ PC:EC:DEC:VC(40:48:10:2)	608	512	84	60	0.1 \geq
本発明電池9	15	1M LiPF ₆ EC:DEC:VC(48:50:2)	602	541	90	0	\geq 1
比較電池1	0	1M LiPF ₆ PC:EC:VC(50:48:2)	893	—	—	—	(a)
比較電池2	15	1M LiPF ₆ PC:EC(50:50)	1005	—	—	—	(a)
比較電池3	15	1M LiPF ₆ EC:DEC(50:50)	611	495	81	0	\geq 1

(*) 充電中に電池が膨れたため、以降の試験中止

【0082】ここで、本発明電池においては、ほぼ設計通りの初期放電容量が得られたが、一方比較電池1、2は充電中に電池が膨れたので、放電を取りやめた。すなわち、菱面体晶系構造物を含む炭素質材料を使用し、還元されやすい炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを併用した本発明電池は、その他の非水溶媒の分解を抑制できるので、非水溶媒にプロピレンカーボネートを含有した非水電解質を用いた場合においても、前記プロピレンカーボネートが分解されてガス発生することがなく、高い効率での充放電が可能であったことがわかる。また、本発明電池1~9は、20℃において4.2V、1.0It（1時間率）、2時間の定電流定電圧充電を行い、終止電圧2.7V、1.0It（1時間率）のサイクル試験を行った結果、全ての本発明電池で300サイクル後にサイクル初期の容量の80%以上を得ること

(11)

19

ができた。従って、本発明によれば、良好なサイクル性能を有する電池とすることができる。

【0083】表1の結果から明らかなように、本発明電池1～9は、非水電解質に炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを含まない比較電池3に比べ、放電容量の値が高く、高いエネルギー密度を有する電池となった。これは、非水電解質に炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを使用したため、負極炭素質材料表面にSEI層が形成され、非水電解質に用いられているその他の非水溶媒の還元分解を防ぎ、不可逆容量を大きく低減させることができた結果であると考えられる。また、本発明電池1、2及び3を比較すると、本発明電池2の初期放電容量が最も大きいことがわかる。これは、本発明電池2では、菱面体晶系構造を20%含んでいることに起因すると考えられる。逆に、本発明電池3の初期放電容量が最も小さいことがわかる。これは、本発明電池3では、菱面体構造を5%含んでいることに起因すると考えられる。従って、菱面体構造の量は5%以上であることが好ましく、さらに望ましくは15%以上、最も望ましくは20%以上含まれていることが好ましい。

【0084】また、本発明電池4、5、6では、非水電解質にビニレンカーボネートやスチレンカーボネートといった炭素-炭素二重結合を有するカーボネートが0.5%以上含まれることで、優れた初期特性が得られていることがわかる。従って、炭素-炭素二重結合を有するカーボネートの量は0.5%以上含まれていることが好ましい。

【0085】また、本発明電池7では、初期放電容量が他の本発明電池に比べて若干小さいことがわかる。これは、本発明電池7では、非水溶媒中にプロピレンカーボネートが60体積%含まれていることに起因すると考えられる。従って、非水溶媒中のプロピレンカーボネートの量は60体積%未満であることが好ましい。

【0086】次に本発明電池1～9及び比較電池3を使用して、-20℃における放電容量を測定した。充電はいずれも20℃において4.2V、0.2It(5時間率)、7.5時間の定電流定電圧充電とし、放電は-20℃において終止電圧2.7V、1.0It(1時間率)の定電流放電とした。

【0087】20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量の割合を「低温性能値」として百分率で求めた。結果を表1に併せて示す。

【0088】次に本発明電池1～9及び比較電池3を使用して、高温保存における電池の膨れを測定した。充電はいずれも20℃において4.2V、0.2It(5時間率)、7.5時間の定電流定電圧充電とし、その充電末状態での電池厚さを測定した。これらの電池を90℃で4時間保存し、保存直後の電池の厚さを測定した。高温保存によって増加した厚さを「高温保存性能」として求めた。結果を表1に併せて示す。

20

【0089】この結果から明らかなように、本発明電池1～8は、非水電解質に炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを含まない比較電池3に比べ、優れた低温性能を有する電池となった。これは、本発明電池1～8では、非水電解質にプロピレンカーボネート含んでいることに起因すると考えられる。すなわち、非水電解質にプロピレンカーボネートが含まれていない比較電池3は-20℃において、非水電解質の非水溶媒が凝固し、放電できなかったと考えられる。従って、非水電解質に含まれるプロピレンカーボネートの量は40体積%以上であることが好ましい。

【0090】またこの結果から明らかなように、本発明電池1～8は、蒸気圧が高いジエチルカーボネートを50%含んだ比較電池3に比べ、高温保存後の膨れが小さいことがわかる。これは、本発明電池1～8では、非水電解質に20℃での蒸気圧が1000Paより高い非水溶媒を含まないこと、特に前記蒸気圧が500Pa以下のものを用いたこと、あるいはその含有量が10体積%以下であることに起因すると考えられる。従って、非水電解質に含まれる20℃での蒸気圧が1000Paより高い非水溶媒の量は10体積%以下であることが好ましい。

【0091】また、本発明電池4では、高温保存後の厚さが他の本発明電池に比べて若干厚いことがわかる。これは、本発明電池4では、非水電解質に含まれる炭素-炭素二重結合を有するカーボネートの量が5体積%含まれていることに起因すると考えられる。すなわち、耐酸化性に劣っている炭素-炭素二重結合を有するカーボネートが、正極板上で分解しガスを発生したと考えられる。従って、非水溶媒中の炭素-炭素二重結合を有するカーボネートの量は5体積%未満であることが好ましい。

【0092】また、本発明電池6では、高温保存後の電池のインピーダンスが他の本発明電池に比べて若干高いことがわかった。これは、本発明電池6では、非水電解質に含まれる炭素-炭素二重結合を有するカーボネートとしてスチレンカーボネートが含まれていることに起因すると考えられる。すなわち、スチレンカーボネートが正極板上で分解し、正極のインピーダンスを上げたと考えられる。従って、非水溶媒中の炭素-炭素二重結合を有するカーボネートとしてはビニレンカーボネートであることが好ましい。

【0093】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、請求項1に記載したように、負極炭素質材料が菱面体晶系構造物を5%以上含み、且つ、前記非水電解質は炭素-炭素二重結合を有するカーボネートを少なくとも含有することにより、低温においても非水電解質の凝固が起こることなくイオン伝導を確実にすることができ、また、充電時における負極上での炭素-炭素二重結合を

(12)

21

有するカーボネート以外の非水溶媒の分解を確実に抑制して充電を十分に行うことができるので、良好な低温性能と高いエネルギー密度とを兼ね備える非水電解質電池を提供できる。

【0094】また、本発明によれば、請求項2に記載したように、非水電解質に主な非水溶媒として蒸気圧が低く高沸点であるプロピレンカーボネートを用いることにより、高温保存後の電池の膨れを抑制できる。

22

【0095】さらに、本発明によれば、請求項3に記載したように、非水電解質に含まれる炭素-炭素二重結合を有するカーボネートが、ビニレンカーボネートであることにより、非水溶媒の5体積%未満の少量で他の非水溶媒の分解を抑制することが可能であり、さらにある程度の耐酸化性があるため高温保存後のインピーダンスが上がりにくいので、高温保存における悪影響の少ない非水電解質電池を提供できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 小園 卓
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 温田 敏之
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AL06 AL07
AM03 BJ02 BJ14 DJ16 DJ17
HJ01

5H050 AA06 AA08 AA10 BA17 CA08
CA09 CB07 CB08 FA17 FA18
HA01